

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-265177

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 08-074506

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 28.03.1996

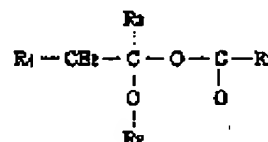
(72)Inventor : IWASA SHIGEYUKI

## (54) PHOTORESIST COMPOSITION

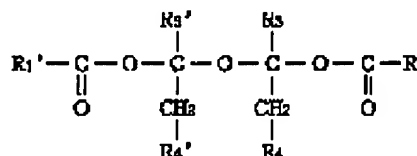
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To use the subject composition even in the far ultraviolet region and to enhance resolution by incorporating a specified dissolution inhibitor and an acid photogenerator to be allowed to generate an acid by irradiation with light.

SOLUTION: The photoresist compound contains as the dissolution inhibitor the compound represented by formula I or II in which each of R1 and R1' is a 1-12C univalent hydrocarbon group embodied by methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, and cyclooctyl group or the like; R2 is a 1-12C univalent hydrocarbon group embodied by methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, heptyl, octyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and cycloheptyl group or the like; each of R3 and R3' is, independently, an H atom or a methyl or ethyl group; and each of R4 and R4' is an H atom or a methyl or ethyl group.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3006475

[Date of registration]

26.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265177

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-74506

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

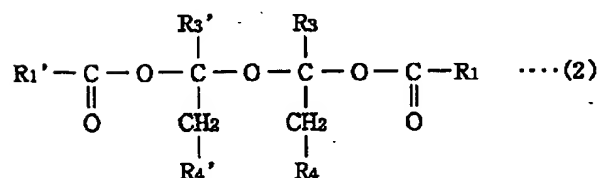
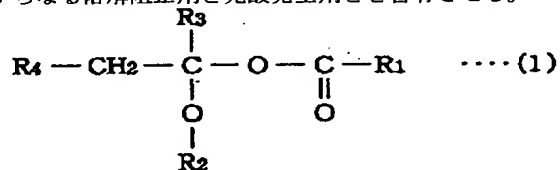
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フォトリソグ組成物

(57) 【要約】

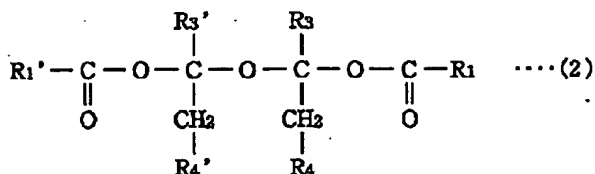
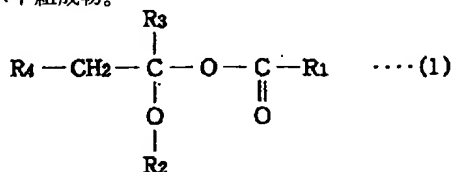
【課題】 220nm以下の単波長で利用できるレジスト膜の解像性は十分なものではない。

【解決手段】 一般式(1)または(2)で表わされる化合物からなる溶解阻止剤と光酸発生剤とを含有させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)または(2)で表される化合物からなる溶解阻止剤と、光の照射により酸を発生する光酸発生剤とを含有することを特徴とするフォトレジスト組成物。



ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_1'$ は、炭素数1～12の一価の炭化水素基、 $\text{R}_2$ は炭素数1～12の一価の炭化水素、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_3'$ は、独立して水素原子、炭素数1～2の一価の炭化水素基、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_4'$ は、水素原子または炭素数1～2の一価の炭化水素基。

【請求項2】 溶解阻止剤の割合は1～50重量%である請求項1記載のフォトレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パターンを形成する際に用いられるフォトレジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 VLSIに代表されるサブミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度、高集積化への要求が高まっており、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】 パターンを微細化する方法の一つは、フォトレジスト膜のパターン形成の際に使用する露光光の波長を短くする方法がある。一般に、光学系の解像度RSは、 $RS = k \cdot \lambda / NA$ （ここで $\lambda$ は露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセスファクター）で表すことができる。この式から、より高解像度、即ちRSの値を小さくするためにはリソグラフィにおける露光光の波長 $\lambda$ を短くすればよいことがわかる。

【0004】 現在、例えば64Mまでの集積度を持つダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)の製造には最小パターン寸法0.35 $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースの解像度が要求され、Hgランプのg線(438nm)、i線(365nm)が光源として使用されている。256M以上の集積度を持つDRAMの製造にはさらに微細な加工技術(加工寸法が0.25 $\mu\text{m}$ 以下)が

必要となり、そのためにエキシマレーザ(KrF:248nm, ArF:193nm)等のより短波長の光(Deep UV光)が有効であると考えられている[上野巧、岩柳隆夫、野々垣三郎、伊藤洋、C. Grant Willson (Grant Willson) 共著、「短波長フォトレジスト材料—ULSIに向けた微細加工—」、ぶんしん出版、1988年]。特に、近年KrFおよびArFリソグラフィは盛んに研究されている。しかし、この方法は、光源に高価なエキシマレーザを使用するためコストパフォーマンスの向上を実現する必要がある。

【0005】 現在、光酸発生剤を用いた化学増幅型レジストは、感度の飛躍的な向上が期待できるため盛んに研究されている[例えば、ヒロシイト、C. Grant Willson、Am. Chem. Soc. Symposium Series)、242巻、11頁～23頁(1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、この酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。

【0006】 現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化と共に化学増幅レジストに対応したレジスト材料の開発が必要とされている。化学増幅型レジストは、露光前後の大きな溶解速度変化により高い解像性を得ることができる。レジストの溶解性変換には、レジストの主成分である樹脂そのものの溶解性を変化させる方式、溶解阻止剤(溶解抑制剤)の溶解性を変化させる方式、樹脂及び溶解阻止剤の溶解性を変化させる方式が知られている。このうち、樹脂及び溶解阻止剤(溶解抑制剤)の溶解性を変化させる方式は、樹脂のみおよび溶解阻止剤(抑制剤)のみを変化させる場合より露光前後の溶解性の差を大きくすることができ高い解像性を期待することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 レジストは露光前後の溶解速度差が大きいほど高い解像性が得られるため、樹脂及び溶解阻止剤の溶解性を変化させる方式の化学増幅型レジストにおいては、溶解抑制剤の溶解抑制効果が大きいほど高い解像性が得られる。しかし、これまでに220nm以下の短波長のDeep UV光にまで使用できる溶解阻止剤はほとんどなかった。この理由は、未露光部のレジスト膜の溶解速度を十分に小さくし、かつ220nm以下の短波長光に対する透明性の高いものがな

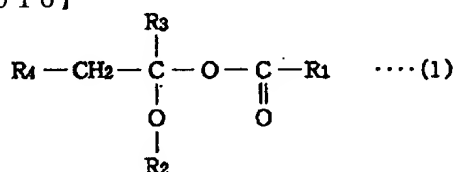
かったためである。

【0008】本発明の目的は、溶解抑止効果が大きくまたKrF光等の220nm以上の波長のDeep UV光、電子線、X線に加え、ArF光などの220nm以下の短波長光にも使用可能な溶解抑止剤を含む高感度、高解像度の化学増幅型のフォトレジスト組成物を提供することにある。

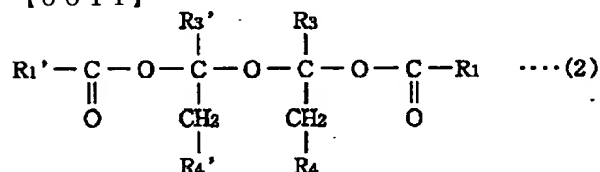
【0009】

【課題を解決するための手段】発明者は鋭意研究の結果、上記技術課題は下記一般式(1)および(2)で表される化合物を溶解抑止剤として用いることにより解決されることを見だし本発明に至った。

【0010】



【0011】



【0012】ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_1'$ は、炭素数1~12の一価の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルエチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を表し、 $\text{R}_2$ は炭素数1~12の一価の炭化水素基、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルエチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_3'$ は、独立して水素原子またはメチル基またはエチル基、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_4'$ は、水素原子、メチル基、エチル基を表す。

【0013】本発明のフォトレジスト組成物の基本的な構成成分(構成要素)は、本発明に記載された一般式

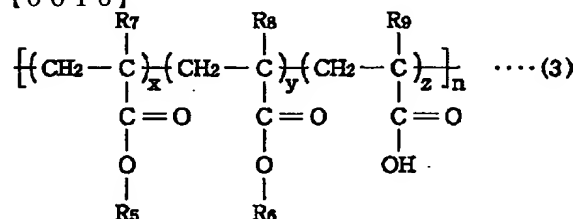
(1)または(2)で表される化合物からなる溶解抑止剤、高分子化合物からなる樹脂、光酸発生剤及び溶媒である。

【0014】本発明のフォトレジスト組成物においては、一般式(1)および(2)で表される化合物からなる溶解抑止剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合

して用いても良い。本発明におけるフォトレジスト組成物においては、一般式(1)または(2)で表される化合物の含有率は、それ自身を含む全固形分に対して通常1から50重量%、好ましくは5から30重量%である。この含有率が1重量%未満では一般式(1)または(2)で表される化合物の溶解抑止効果は著しく低下する。また50重量%を超えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また、本発明の高分子化合物からなる樹脂の含有率は、それ自体を含む全固形分に対し50から99.9重量%、好ましくは75から98重量%である。また、本発明の光酸発生剤の含有率は、それ自体を含む全固形分に対し0.1から20重量%、好ましくは0.5から10重量%である。

【0015】本発明の構成要素である高分子化合物は、酸に対して不安定な基を有する高分子を適当に設定して使用することができる。即ち、例えば一般式(3)より表される高分子化合物や、tert-ブトキシカルボニル基等に修飾されたポリ(p-ヒドロキシスチレン)等を用いることが出来る。

【0016】



【0017】(3)式において、 $n$ は5ないし1000の正の整数、 $\text{R}_5$ は単環式あるいは有橋環式炭化水素1価基(具体的には、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、あるいはシクロヘキシル基等)、 $\text{R}_6$ はtert-ブチル基、メチル基、エチル基、プロピル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基あるいは3-オキシシクロヘキシル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ はそれぞれ独立して水素原子あるいはメチル基、そして $x+y+z=1$ 、 $x$ は0.1ないし0.9(より好ましくは0.3ないし0.7)、 $y$ は0.1ないし0.7(より好ましくは0.3ないし0.5)、 $z$ は0.01ないし0.7(より好ましくは0.05ないし0.3)を表す。

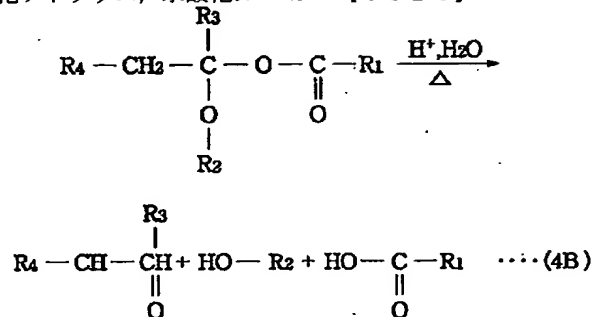
【0018】本発明の構成要素の光により酸を発生する光酸発生剤は、例えば、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロスルホナート、ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリ

フルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートが挙げられる。

【0019】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、溶解阻止剤、高分子化合物、光酸発生剤等からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0020】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の溶解阻止剤、光酸発生剤、高分子化合物及び溶媒であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0021】また、本発明を用いて微細パターンの形成を行なう場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ水溶液あるいはその有機溶媒との混合物を選択すれば良い。また現像液に必要なに応じて界面活性剤など他の成分を添加しても構わない。使用される有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カ

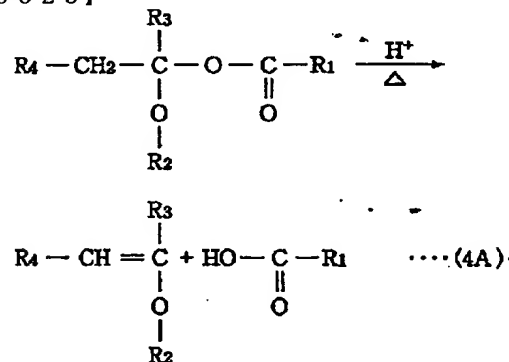


リウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む溶液、水溶液が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

#### 【0022】

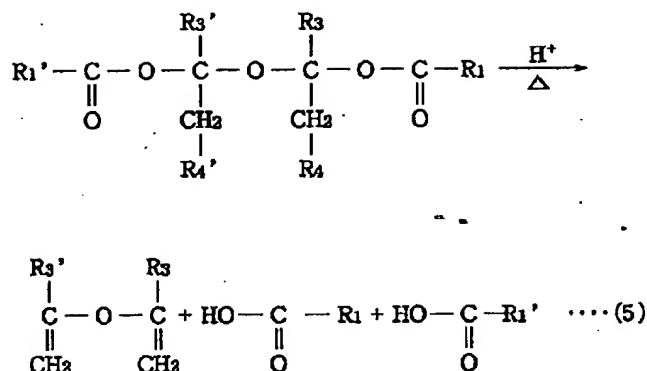
【作用】本発明の作用について説明する。まず本発明であるフォトレジスト組成物の塗布膜を形成し、ArFエキシマレーザ等の遠紫外線で露光すると、塗布膜の露光部に含有されている光酸発生剤は酸を発生する。この酸は、例えば一般式(4A)(このときR<sub>6</sub>はテトラヒドロピラン-2-イル基、R<sub>7</sub>は水素原子、R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>はメチル基)で表される樹脂を用いたとき、樹脂のテトラヒドロピラン基の化学変化を引き起こし、カルボン酸基、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを生成し、現像液へのレジストの溶解性の著しい変化を誘起する。また、一般式(1)または(2)で表される化合物の溶解阻止剤も酸により以下の式(4A)または(4B)または(5)のような反応により分解し極性が変化し(カルボン酸の生成)現像液への溶解性が変化する。

#### 【0023】



#### 【0024】

【0025】



【0026】このとき一般式(1)または(2)で表される化合物は、露光前において疎水性物質であるために、レジスト膜の現像液への溶解速度を一般式(1)または(2)で表される化合物が存在しない場合に比べ著しく小さくし、また露光後は、極性物質へ変化するために、レジスト膜の溶解速度を化合物(1)または(2)が存在しない場合に比べ著しく大きくする。よって、一般式(1)または(2)で表される化合物が存在しない場合に比べレジスト膜の露光前後の溶解速度差が拡大する。この結果、一般式(1)または(2)で表される化合物が存在しない場合に比べレジスト膜の解像度が向上する。すなわち、一般式(1)または(2)で表される化合物は、フォトレジスト組成物として有効であり、この化合物を含むフォトレジストは非常に有用である。

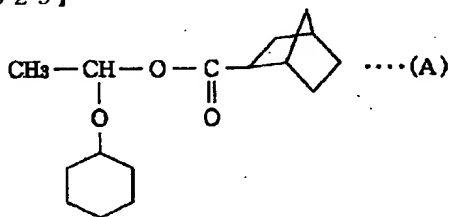
【0027】

【発明の実施の形態】次に実施例及び溶解阻止剤の合成例により本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0028】(合成例1)

化合物(A)の合成

【0029】



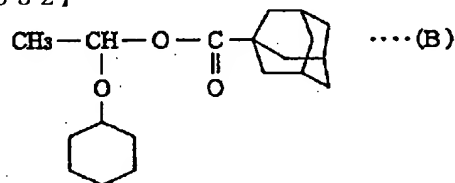
【0030】酢酸第2水銀を触媒に用いたエチルビニルエーテルとシクロヘキサノールのエーテル交換法より得られたシクロヘキシルビニルエーテル5g(0.0396mol)にノルボルニルカルボン酸4.5g(0.032mol)を溶解し、そこへ50%硫酸水溶液を1滴加え、室温にて3時間攪拌した。その後、炭酸水素カルシウム0.5g、硫酸ナトリウム1gを加え、1時間攪拌した。この反応混合物を濾過したのちシリカゲルカラ

ムを用いたカラム分離により化合物(A)を4.5g得た。目的物の構造は、<sup>1</sup>H-NMR(ブルカー社AMX-400型)、IR(島津製作所IR-470型)及び元素分析により確認した。それらの結果をそれぞれ表1、表2、表3に示す。

【0031】(合成例2)

化合物(B)の合成

【0032】

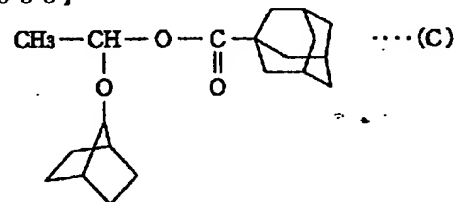


【0033】合成例1と同様な方法により合成した。但しノルボルニルカルボン酸4.5gの代わりにアダマンチルカルボン酸5.6gを用い化合物(B)5.1gを得た。<sup>1</sup>H-NMR、IR、元素分析の測定結果を表1、表2、表3に示す。

【0034】(合成例3)

化合物(C)の合成

【0035】

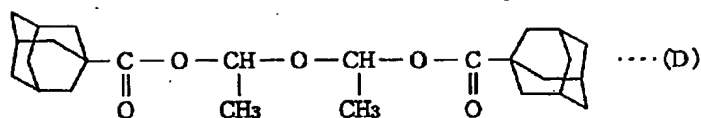


【0036】合成例1と同様な方法により合成した。但しシクロヘキシルビニルエーテル5gの代わりにノルボルニルビニルエーテル5.4gを用い化合物(C)4.7gを得た。<sup>1</sup>H-NMR、IR、元素分析の測定結果を表1、表2、表3に示す。

【0037】(合成例4)

化合物(D)の合成

【0038】



【0039】ジビニルエーテル 2.5 g (0.035 mol) にアダマンチルカルボン酸 13.6 g (0.075 mol) を加え 50% 硫酸を駒込ピペットにより 3 滴加えることにより化合物 (D) 8 g を得た。<sup>1</sup>H-NM

R, IR、元素分析の測定結果を表 1、表 2、表 3 に示す。

【0040】

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルのケミカルシフト (溶媒 CDCl<sub>3</sub>)

	$\delta$ (ppm) (内部標準物質: テトラメチルシラン)
合成例 1	1.35-2.28 (m, 23H), 2.80-2.95 (m, 1H) 3.67-3.78 (m, 1H), 6-6.05 (m, 1H)
合成例 2	1.3-2.32 (m, 28H), 2.80-2.95 (m, 1H) 3.67-3.78 (m, 1H), 6-6.05 (m, 1H)
合成例 3	1.35-2.28 (m, 16H), 2.30-3.09 (m, 5H) 3.67-3.78 (m, 1H), 6-6.05 (m, 1H)
合成例 4	1.35-2.35 (m, 38H), 6-6.05 (m, 2H)

【0041】

IR スペクトルの吸収ピーク (KBr 錠剤)

	cm <sup>-1</sup>
合成例 1	3020, 2940 ( $\nu$ C-H), 1745 ( $\nu$ C=O), 1420 ( $\nu$ C-H)
合成例 2	3020, 2940 ( $\nu$ C-H), 1745 ( $\nu$ C=O), 1420 ( $\nu$ C-H)
合成例 3	3020, 2940 ( $\nu$ C-H), 1745 ( $\nu$ C=O), 1420 ( $\nu$ C-H)
合成例 4	3020, 2940 ( $\nu$ C-H), 1745 ( $\nu$ C=O), 1420 ( $\nu$ C-H)

【0042】

元素分析結果

	元素分析/重量%	
	C	H
合成例1	72.37 (72.14)	9.50 (9.84)
合成例2	74.25 (74.23)	10.40 (10.16)
合成例3	75.57 (75.18)	9.60 (9.79)
合成例4	72.98 (72.17)	9.20 (9.33)

(括弧内の値は理論値)

【0043】(実施例1及び比較例) 合成例1で得られた溶解阻止剤としての化合物(A) 0.6gと高分子化合物としてポリ(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルアクリレート-*c o o*-テトラヒドロピラニルメタクリレート-*c o o*-メタクリル酸2.37gと光酸発生剤としてβ-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート0.03gとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒)12.00gに溶解し、さらに0.2μm孔メンブレンフィルターで濾過し、レジストAの溶液を調整した。

【0044】また、比較例としてポリ(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルアクリレート-*c o o*-テトラヒドロピラニルメタクリレート-*c o o*-メタクリル酸)(高分子化合物)2.97gとβ-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(光酸発生剤)0.03gとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒)12.00gに溶解し、さらに0.2μm孔メンブレンフィルターで濾過し、レジストIの溶液を調整した。

【0045】次にレジストA及びレジストIの溶液を3インチシリコン基板上にそれぞれスピコート塗布し、105℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7μmの薄膜を形成した。

【0046】これらの膜を3.25重量%テトラ・メチル・アンモニウム・ヒドロキシド(TMAH)に浸漬し、膜の溶解速度を測定した。その結果、化合物Aを用いたレジストAの膜の溶解速度は、化合物Aを用いなかったレジストIの膜の溶解速度の約1/20となった。

【0047】また、シリコン基板上のレジストA及びレジストIの膜に、ArFエキシマレーザ光を露光エネルギー35mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。その後すぐに120℃、40秒間ホットプレート上でベイクした。これらの膜を3.25重量%TMAHに浸漬し、膜の溶解速度を測定した。その結果、化合物Aを用いたレジストAの膜の溶解速度は、化合物Aを用いなかったレジストIの膜の溶解速度の約100倍となった。

【0048】(実施例2, 3, 4) 実施例1と同様に操作し、化合物(A)の代わりに化合物(B)または(C)または(D)を用いレジストB, レジストC及びレジストDの溶液を調製し、同様な実験を行った。その結果、露光前のレジストB, レジストC, レジストDの膜の溶解速度はレジストIに比べそれぞれ1/30, 1/50, 1/50となった。また、露光後は90倍, 100倍, 100倍となった。

【0049】(参考例) 次に、実施例で得られたレジスト膜にパターンを形成した場合について図面を参照して説明する。図1(a)~(c)は参考例を説明する為の半導体チップの断面図、図2は簡易露光実験機の構成図である。

【0050】まず図1(a)に示すように、3インチのシリコン基板1上に実施例1で調製したレジストAの溶液をスピコート法により塗布し、105℃、60秒間ホットプレート上でベーキングし、厚さ0.7μmのレジストA膜2を形成する。この時のレジストA膜の光の透過率は膜厚1μm当り73.2%であり、単層レジスト膜として十分透明性の高いものであった。

【0051】次に図2に示すように、窒素導入口8及び窒素排気口9を有するグローブボックス5内を窒素で十分パージしたのち、グローブボックス内に設けられたX-Yステージ6上にシリコン基板1を静置し、次で、石英板上にクロムでパターンを描いたマスク3をレジストA膜2上に密着させ、このマスク3を通してArFエキシマレーザ4をホモジナイザ7を介して照射する。

【0052】その後直ちに120℃、40秒間ホットプレート上でベイクし、液温23℃のアルカリ現像液(1.0重量%のTMAH水溶液)で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジストA膜2の露光部分のみが現像液に溶解除去され、図1(b)に示すように、ポジ型のパターン2aが得られた。この操作において露光エネルギーが35mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.2μmラインアンドスペースの解像性が得られた。尚、比較例で調製したレジストI液を用いて同様の操作を行った結果では、0.25μmの解像性しか得られなかった。

【0053】上記参考例ではレジストAの溶液を用いたが、実施例で説明したレジストBの溶液、レジストCの溶液及びレジストDの溶液を用いても同様の解像性が得られた。又本発明のレジスト膜はKrF等の220nm



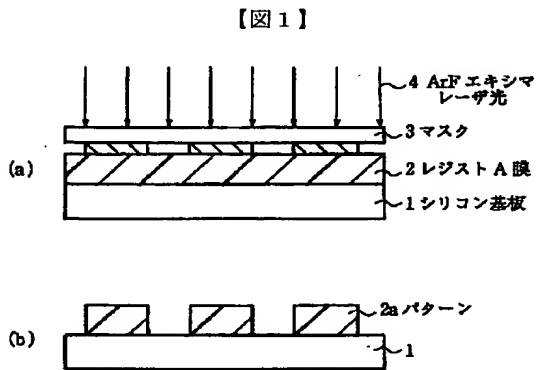
以上短波長光でも十分に使用可能であることが分かった。

#### 【0054】

【発明の効果】以上説明したことから明らかなように、一般式(1)または(2)で表される化合物からなる溶解阻止剤と光の照射により酸を発生する光酸発生剤を含有させた本発明のフォトリソ組成物は、180nm～220nmの遠紫外領域にも使用でき、かつ高い解像度を示すために、化学増幅型のフォトリソとして有用である。よって、本発明のフォトリソ組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフォトリソ組成物によるポジ型パ



ターン形成方法を説明する為の半導体チップの断面図である。

【図2】参考例としての露光実験に用いた簡易露光実験機の構成図である。

#### 【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 レジストA膜
- 3 マスク
- 4 ArFエキシマレーザー光
- 5 グローブボックス
- 6 X-Yステージ
- 7 ホモジナイザ
- 8 窒素導入口
- 9 窒素排気口

